

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 841 252

②① N° d'enregistrement national :

02 07544

⑤① Int Cl⁷ : C 08 L 63/02, C 08 J 3/24, 5/18, C 08 G 59/40, H 01 L
23/29 // (C 08 L 63/02, 53:02)

BEST AVAILABLE COPY

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**A1**

②② Date de dépôt : 19.06.02.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.12.03 Bulletin 03/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

⑥⑧ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : COURT FRANCOIS et BONNET
ANTHONY.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ STRUCTURATION D'UN LIQUIDE REACTIF A L'AIDE D'UN AGENT RENFORCANT.

⑤⑦ La présente invention concerne une formulation et un
procédé permettant de réaliser à l'aide d'une résine époxy-
de et d'un agent de contrôle de la rhéologie un matériau
pouvant être transformé par toutes les techniques de mise
en œuvre des thermoplastiques mais ayant la faculté de
réagir et pour former un matériau thermodur présentant de
très bonnes propriétés de résistance au choc.

FR 2 841 252 - A1

2841252

1

STRUCTURATION D'UN LIQUIDE REACTIF A L'AIDE D'UN AGENT RENFORÇANT

5

La présente invention se rapporte au domaine des résines thermodures, particulièrement à une formulation à base de composés thermodurcissables présentant un comportement thermoplastique et pouvant être à la fois mis en œuvre par les techniques habituelles de transformation des matériaux thermoplastiques et ayant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. L'invention se rapporte aussi au procédé permettant d'obtenir cette formulation et aux objets finis préparés à partir de celle-ci.

Un matériau thermodur est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel. Les matériaux thermodurs peuvent être obtenus par exemple par réaction d'une résine thermodurcissable telle qu'un époxy avec un durcisseur de type amine. Les matériaux thermodurs présentent de nombreuses propriétés intéressantes qui les font être utilisés comme adhésifs structuraux ou comme matrice pour des matériaux composites ou encore dans les applications de protection de composants électroniques.

Les matériaux époxy ont une densité de réticulation élevée, ce qui leur assure une température de transition vitreuse, T_g , élevée, qui confère au matériau d'excellentes propriétés thermomécaniques. Plus la densité de réticulation est élevée, plus haute est la T_g du matériau et par conséquent meilleures sont les propriétés thermomécaniques et plus haute est la température limite d'utilisation du matériau. Néanmoins leur mise en œuvre reste très délicate car ce sont des liquides avant réaction, ce qui ne permet pas leur manipulation.

L'utilisation et la mise en œuvre de résine époxyde pose des problèmes de manipulation. Les résines qui sont le plus souvent fluides ne peuvent être stockées facilement et leur forme liquide impose un

nombre restreint de voies de mise en œuvre. L'utilisation de solvant ou le mélange de résines solides et liquides du fait de leur masse molaire est parfois nécessaire pour pouvoir atteindre le niveau de fluidité nécessaire à l'application.

- 5 La demanderesse vient de trouver que des formulations spécifiques à base de matériaux thermodurcissables et d'agents régulateurs de rhéologie peuvent être transformés ou mis en œuvre par les techniques habituelles de mise en œuvre des matériaux thermoplastiques. Les objets finis ainsi préparés présentent l'aspect et
10 les propriétés thermomécaniques des matériaux thermodurs.

- Les formulations de l'invention comprennent une résine thermodurcissable et un copolymère à blocs ayant au moins un bloc constitué majoritairement de motifs méthacrylate de méthyle, utilisé comme un agent de contrôle de la rhéologie. Ces matériaux peuvent être
15 fabriqués par dissolution du copolymère dans la résine thermodurcissable suivi par l'ajout du durcisseur et la réticulation à chaud. L'invention permet la fabrication d'objet complexe à base de matériaux thermodurs sans utilisation de solvant.

- Le premier objet de l'invention est un procédé de préparation de
20 matériaux et d'objets thermodurs basé sur les techniques de mise en œuvre de matériaux thermoplastiques. Ce procédé peut être décrit par les étapes suivantes :

- a- préparation d'une formulation à base de matériaux thermodurcissables, par les techniques classiques telles
25 que extrusion, calandrage, malaxage ou dissolution en réacteur
- b- récupération et stockage éventuel de la formulation préparée en a
- c- Préparation d'objets finis par la transformation du produit
30 obtenu en b selon les techniques de transformation réservées habituellement aux matériaux thermoplastiques que l'homme du métier connaît bien.

La formulation de l'invention comprend :

- de 1 à 80% en poids du poids total de la formulation d'un agent régulateur de rhéologie (I) comprenant au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans
5 lesquels:
 - chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
 - M est un PMMA homopolymère ou un copolymère comprenant au
10 moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
 - B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse Tg est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,
 - S est incompatible avec la résine thermodurcissable, le bloc B et
15 le bloc M et sa Tg ou sa température de fusion Tf est supérieure à la Tg de B,
- de 20 à 99 % en poids du poids total de la formulation d'au moins une résine thermodurcissable (II)
- de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un
20 matériau thermoplastique (III).

La formulation pourra contenir sans que l'on sorte du cadre de l'invention les différentes charges organique et inorganique connues de l'homme de l'art comme les fibres les pigments, les charges, les absorbeurs UV, les charges permettant une amélioration de la résistance
25 au feu.

La formulation de l'invention présente un comportement thermoplastique et peut être mise en œuvre par les techniques habituelles de transformation de matériaux thermoplastiques mais ayant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. Cette formulation
30 peut pendant la réaction se trouver dans un état parfaitement liquide ou caoutchouteux.

2841252

4

S'agissant du matériau thermodur il est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel.

A titre d'exemple on peut citer les cyanoacrylates, les bismaleimides et les résines époxy réticulées par un durcisseur ou réticulées par polymérisation anionique ou cationique.

Parmi les cyanoacrylates on peut citer les 2-cyanoacrylic ester qui sont des matériaux thermodurs obtenus par polymérisation du monomère $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ avec différents groupements R possibles (sans nécessité d'ajouter un durcisseur).

Les formulations thermodures de type bismaléimide sont par exemple :

méthylènedianiline + benzophenone dianhydride + nadic imide

méthylènedianiline + benzophénone dianhydride + pentylacétylène

méthylènedianiline + anhydride maléique + maléimide.

Le matériau thermodur provient avantageusement de la réaction d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur. Il est défini aussi comme tout produit de la réaction d'un oligomère porteur de fonctions oxirane et d'un durcisseur. De par les réactions mises en jeu lors de la réaction des ces résines époxy on aboutit à un matériau réticulé correspondant à un réseau tridimensionnel plus ou moins dense selon les caractéristiques de base des résines et durcisseurs employés.

On entend par résine époxy, désignée ci-après par E, tout composé organique possédant au moins deux fonctions de type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle. Le terme "résines époxy" désigne toutes les résines époxy usuelles liquides à température ambiante (23°C) ou à température plus élevée. Ces résines époxy peuvent être monomériques ou polymériques d'une part, aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques d'autre part. A titre d'exemples de telles résines époxy, on peut citer le diglycidyl éther de résorcinol, le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-amino phénol, le diglycidyléther de bromo-bisphénol F, le triglycidyléther de m-

2841252

5

amino phénol, le tétraglycidyl méthylène dianiline, le triglycidyl éther de (trihydroxyphényl) méthane, les polyglycidyl éthers de phénol-formaldéhyde novolac, les polyglycidyls éthers d'orthocrésol novolac et les tétraglycidyl éthers de tétraphényl éthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent aussi être utilisés.

On préfère les résines époxy possédant au moins 1.5 fonctions oxirane par molécule et plus particulièrement les résines époxy contenant entre 2 et 4 fonctions oxirane par molécule. On préfère également les résines époxy possédant au moins un cycle aromatique comme les diglycidyls éthers de bisphénol A.

S'agissant du durcisseur de manière générale on utilise comme durcisseurs les durcisseurs des résines époxy qui réagissent à température ambiante ou à des températures supérieures à la température ambiante. A titre d'exemples non limitatif on peut citer :

- Les anhydrides d'acide, parmi lesquels l'anhydride succinique,
- Les polyamines aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquelles la diamino diphenyl sulphone (DDS) ou encore la méthylène dianiline ou encore la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA),
- La dicyandiamide et ses dérivées.
- Les imidazoles
- Les acides polycarboxyliques
- Les polyphénols

S'agissant du copolymère à blocs S-B-M M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant le bloc M peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. Par monomère réactif on entend : un groupement chimique capable de réagir avec les fonctions oxiranes des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseur. A titre d'exemples non limitatif de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions

amines, les fonctions carboxy. Le monomère réactif peut être l'acide (meth)acrylique ou tout autre monomère hydrolysable conduisant à ces acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc M on peut citer à titre d'exemple non limitatif le méthacrylate de glycidyle le méthacrylate de tertiobutyle. Avantageusement M est constitué de PMMA syndiotactique à au moins 60%.

Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90° C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0° C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (meth)acrylate d'alkyle, on obtient les Tg suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate: l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle, (-54°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de B et M incompatibles.

De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

La Tg ou la Tf de S est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C. A titre d'exemple de blocs S on peut citer ceux qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que styrène, α-méthyl styrène, vinyltoluène, et celles qui dérivent d'alkyl esters des

acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle. Dans ce dernier cas les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de S et M incompatibles.

Le tribloc S-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui
5 peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc S-B-M avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

10 B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 15 et 85%.

Les copolymères blocs utilisés dans les matériaux de la présente invention peuvent être fabriqués par polymérisation anionique par
15 exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

Avantageusement la proportion de modifiant choc est de 10 à 60% pour respectivement 90 à 40% de résine thermodure.

S'agissant du dibloc S-B les blocs S et B sont incompatibles et
20 ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M. Les blocs S et B peuvent être identiques ou différents des autres blocs S et B présents dans les autres copolymères blocs du modifiant choc dans le matériau thermodur.

25 Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 5 et 60%.

30 Selon une forme préférée de l'invention l'agent régulateur de rhéologie comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un

copolymère bloc S-B. Il comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

De plus l'avantage de ces compositions est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. En effet les S-B-M sont en général préparés à partir des S-B et la réaction conduit souvent à un mélange de S-B et S-B-M qu'on sépare ensuite pour disposer de S-B-M.

Selon une forme avantageuse une partie du S-B-M peut être remplacée par un dibloc S-B. Cette partie peut être jusqu'à 70% en poids du S-B-M.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie du tribloc S-B-M par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M. Ils peuvent être préparés par polymérisation anionique comme les di ou triblocs cités plus haut mais en utilisant un amorceur difonctionnel. La masse molaire moyenne en nombre de ces pentablocs est dans les mêmes intervalles que celle des triblocs S-B-M. La proportion des deux blocs M ensemble, des deux blocs B ou S ensemble est dans les mêmes intervalles que les proportions de S, B et M dans le tribloc S-B-M.

Les formulations de l'invention peuvent être préparées par mélange de la résine thermodure non encore réticulée à l'aide d'un dispositif de mélange conventionnel. On pourra utiliser toutes les techniques thermoplastiques permettant de réaliser un mélange homogène entre la résine thermodurcissable et l'agent régulateur tel que l'extrusion, le calandrage, l'injection ou le pressage. Le produit obtenu pouvant se trouver sous la forme de granulés, de feuille ou de film. Le matériau ainsi obtenu non réagi ou partiellement réagi pourra ainsi se présenter sous la forme d'un matériau caoutchoutique manipulable. Cette mise en œuvre se fera à une température où la cinétique de réaction du matériau thermodurcissable est lente. Dans l'étape [c], au cours de la mise en œuvre sous la forme d'objet fini et par simple augmentation de la température la résine thermodurcissable sera transformée en matériau thermodur. Lors de l'augmentation de

température le matériau caoutchoutique en cours de réaction pourra selon la nature de la résine (II) et de l'agent(I) utilisé repasser à l'état liquide ou rester à l'état caoutchoutique.

Il est évident que cette invention peut être appliquée à une résine
5 liquide réactive pouvant former après réaction un polymère linéaire ou branché présentant un comportement thermoplastique, On peut avec succès appliquer cette démarche par exemple au résine acrylique sans sortir du cadre de l'invention.

Les objets finis de l'invention peuvent être utilisés dans diverses
10 Industries. A titre indicatif et non limitatif on peut en citer par exemple l'utilisation dans l'industrie de tube haute pression et haute température pouvant être réalisés par extrusion de mélange DGEBA -- MDEA avec 50 % de SBM à 150°C puis mis en forme à la température désirée et réticulée par augmentation de la température sans pour autant dépasser
15 la température permettant la liquéfaction de la formulation.

L'utilisation de cette résine pourra aussi se faire sous forme de films d'épaisseur inférieurs à 100 µm ou feuille ayant été préparés par extrusion gaine, par extrusion cast ou encore par calandrage. Cette extrusion se fera à une température permettant d'éviter un avancement
20 de la réaction trop important puis ces films ou feuilles pourront être collés sur un substrat et enfin réticulés par augmentation de la température ou tout simplement stockés à une température où la cinétique de réaction est lente par exemple 0°C.

La partie expérimentale décrite ci-après illustre l'invention sans en
25 limiter la portée.

Conditions de cuisson :

Ce sont les conditions habituelles.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant dans la formulation les additifs habituels, tel que des thermoplastiques comme
30 les polyethersulfones, les polysulfones, les polyetherimides, les polyphénylène éthers

On a utilisé les produits suivants :

Résine époxy : Il s'agit d'un éther diglycidique du Bisphénol A (DGEBA) de masse molaire 383 g/mol avec un nombre moyen de
5 groupe hydroxyle pour un groupe époxy de $n=0.075$, commercialisé par la société Ciba Geigy sous la référence commerciale LY556.

Durcisseur : Il s'agit d'un durcisseur amine qui est une diamine aromatique, la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) commercialisé par la société Lonza sous la référence commerciale
10 LONZACURE M-DEA. Ce produit est caractérisé par un point de fusion compris entre 87°C et 90°C et une masse molaire de 310 g/mol.

SBM1 : Il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 22% en fraction massique de Polystyrène, 9% en fraction massique de
15 Polybutadiène et 69% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre 7000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 11000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en nombre 84000 g/mol. Ce produit a été
20 préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

SBM2 : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 12% en
25 fraction massique de Polystyrène, 18% en fraction massique de Polybutadiène et 70% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre 14000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 22000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de
30 méthyle de masse molaire moyenne en nombre 85000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans

EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de – 90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

Réalisation des mélanges contenant d'autre type d'agent régulateur
5 comme les Core-Shell ou les SBS.

Les particules cœur-écorce sont dispersées dans la DGEBA à l'aide d'une calandre. Les cycles sont de 10 minutes de mélangeage suivies de 10 minutes de repos. Le mélange est alors porté à 100°C (au-dessus de la température de fusion de l'amine) et la diamine est
10 dispersée pendant 10 minutes

Conditions de cuisson :

Les mélanges sont cuits pendant 2 heures à 220°C.

15

Mesure de la température de transition vitreuse, Tg par analyse thermomécanique :

La mesure de Tg a été réalisée par analyse mécanique dynamique sur les échantillons post-cuits à l'aide d'un appareil
20 Rhéométrics (Rheometrics Solid Analyser RSAII). Les échantillons de forme parallélépipédiques (1*2.5*34mm³) sont soumis à un balayage en température entre 50 et 250°C à une fréquence de traction de 1Hz. La température de transition vitreuse est prise au maximum de tan δ.

25 Mesure de gonflement :

Un échantillon de forme parallélépipédique de dimension 20x20x1 mm est placé dans un bēcher de 100ml rempli de toluène pendant une durée de 15 jours. Le bēcher est maintenu hermétiquement clos, à température ambiante. Après 15 jours d'immersion l'échantillon est
30 prélevé et sa masse contrôlée. Le pourcentage de gonflement est obtenu par l'équation suivante :

$$\% \text{gonflement} = (m_{15 \text{ jours}} - m_{\text{initiale}}) / m_{\text{initiale}}$$

2841252

12

L'échantillon est ensuite séché et pesé à nouveau afin de contrôler qu'aucun des constituants du matériau n'a été solubilisé par le toluène.

Exemple 1 (selon l'invention)

5 Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM de composition 203050 et de masse molaire moyenne en nombre du bloc PS 7000 gr/mole ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA de la société Lonza. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont
10 introduits dans le mélange à stoechiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Ce mélange est tout d'abord pressé sous forme de plaque transparente de 1 mm d'épaisseur, son allongement à rupture en traction est de 650 % et sa température de transition vitreuse est de 0°C. Ce mélange
15 est ensuite cuit à 220°C pendant 2 h. ce mélange présente une température de liquéfaction de 150°C. La température de transition vitreuse de la plaque obtenue est de 154°C et aucun gonflement dans le toluène n'est observable.

20 Exemple 2 (Selon l'invention)

Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM de composition 203050 et de masse molaire moyenne en nombre du bloc PS 25000 gr/mole ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole
25 et d'amine MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stoechiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Ce mélange est tout d'abord pressé sous forme de plaque transparente de 1 mm d'épaisseur, son allongement à rupture en traction est de 700 % et sa température de
30 transition vitreuse est de 0°C. Ce mélange est ensuite cuit à 220°C pendant 2 h. ce mélange présente une température de liquéfaction de

2841252

13

230°C. La température de transition vitreuse de la plaque obtenue est de 155°C et aucun gonflement dans le toluène n'est observable.

Exemple 3 (selon l'invention)

5 Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 30 gr de SBM de composition 203050 et de masse molaire moyenne en nombre du bloc PS 7000 gr/mole, 10 gr de PPO® Blendex 803 de la société Générale Electrique ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine
10 MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stoéchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Ce mélange est tout d'abord pressé sous forme de plaque transparente de 1 mm d'épaisseur, son allongement à rupture en traction est de 620 % et sa température de transition vitreuse
15 est de 0°C. Ce mélange est ensuite cuit à 220°C pendant 2 h. ce mélange présente une température de liquéfaction de 230°C. La température de transition vitreuse de la plaque obtenue est de 158°C et aucun gonflement dans le toluène n'est observable.

20 Exemple 4 (comparatif)

Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de copolymère à bloc SBS et 60 gr mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à
25 stoéchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange obtenu lors du refroidissement est opaque, macroséparé et ne présente aucune cohésion.

Exemple 5 (comparatif)

30 Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de core shell de type paraloid KM355®, cette particule cœur écorce possède un cœur constitué principalement d'acrylate de butyle et une écorce en

2841252

14

polyméthacrylate de méthyle et 60 gr mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stœchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA.

- 5 Le mélange obtenu lors du refroidissement est translucide et ne présente aucune cohésion.

2841252

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'objets à base de résine thermodure suivant les étapes suivantes :

- 5 a- Préparation d'une formulation à base de matériaux thermodurcissables
- b- récupération et stockage éventuel de la formulation préparée en a
- 10 c- Préparation d'objets finis par la transformation du produit obtenu en b selon les techniques de transformation réservées habituellement aux matériaux thermoplastiques.

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'on prépare par extrusion, calandrage ou dissolution en réacteur une

15 formulation comprenant :

- de 1 à 80% en poids du poids total de la formulation d'un agent régulateur de rhéologie (I) comprenant au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:
- 20 > chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
- > M est un PMMA homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
- 25 > B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse Tg est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,
- > S est incompatible avec la résine thermodurcissable, le bloc B et le bloc M et sa Tg ou sa température de fusion Tf est supérieure à la Tg
- 30 de B,
- de 20 à 99 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau thermodurcissable (II)

- de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau thermoplastique (III),
la formulation peut contenir en outre des charges organique et inorganique telles que les fibres, les pigments, les absorbeurs UV et/ou
5 les charges permettant une amélioration de la résistance au feu.

3. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (a) le matériau thermodurcissable (II) est mélangé à l'agent (I) dans des conditions de mise en œuvre ou la cinétique de
10 réaction de (II) est lente, puis dans une deuxième étape où par augmentation de la température ou tout autre moyen on permet l'initiation de la réaction.

4. Procédé suivant la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que
15 les blocs M des copolymères à blocs sont constitués de PMMA syndiotactique à au moins 60%.

5. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que les blocs M des copolymères à blocs comprennent des
20 monomères réactifs, avantageusement le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertibutyle ou l'acide acrylique.

6. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la Tg des blocs B des copolymères à blocs est inférieure à 0°C,
25 et de préférence inférieure à -40°C.

7. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que les blocs B des copolymères à blocs sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.
30

8. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 7 caractérisé en ce que les diènes du bloc B sont hydrogénés.

2841252

17

9. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que le bloc B est constitué de poly(acrylate de butyle).

5 10. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 9 caractérisé en ce que la Tg ou la Tf de S est supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

10 11. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 10 caractérisé en ce que S est du polystyrène.

15 12. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 11 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en nombre des copolymères à blocs peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol.

 13. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 12 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en nombre des copolymères à blocs peut être comprise entre 20000 g/mol et 200000 g/mol.

20 14. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 13 caractérisé en ce que la proportion de l'agent (I) est de 1 à 35% pour respectivement 99 à 65% de (II) et avantageusement de 8 à 32% pour respectivement 92 à 68% de (II).

25 15. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 14 caractérisé en ce que l'agent régulateur (I) comprend au moins un des copolymères blocs M-B-M, S-B-M et au moins un polymère choisi parmi les cœur-écorce (A), les élastomères fonctionnalisés, les copolymères blocs S-B et les caoutchoucs réactifs ATBN ou CTBN.

30

2841252

18

16. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 15 caractérisé en ce que les blocs S et B du dibloc S-B sont ceux des revendications 7 à 11.

5 **17.** Procédé suivant la revendication 16 caractérisé en ce que le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol.

10 **18.** Procédé suivant l'une des revendications 2 à 17 caractérisé en ce que le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un copolymère bloc S-B.

15 **19.** Procédé suivant l'une des revendications 2 à 18 caractérisé en ce que le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un polymère cœur-écorce (A).

20 **20.** Procédé suivant l'une des revendications 2 à 19 caractérisé en ce que le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M, au moins un caoutchouc réactif ATBN ou CTBN et éventuellement un copolymère bloc S-B.

25 **21.** Procédé suivant l'une des revendications 2 à 20 caractérisé en ce que tout ou partie du tribloc S-B-M est remplacée par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M.

22. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 21 caractérisé en ce que la résine thermodurcissable est une résine époxy thermodurcissable et un durcisseur.

30 **23.** Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le produit obtenu en b est sous la forme de granules

2841252

19

24. Procédé suivant la revendication 23 caractérisé en ce que les granulés sont stockés sans limitation de temps.

5 25. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 22 caractérisé en ce que le produit obtenu en b est sous la forme de feuille.

26. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 22 caractérisé en ce que le produit obtenu en b est sous la forme de film.

10

27. Procédé suivant la revendication 27 ou 28 caractérisé en ce que la feuille ou le film est stocké sans limitation de temps à une température inférieure à 0°C.

15

28. Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'objet fini selon c est un tube.

29. Utilisation du tube de la revendication 28 pour les applications hautes pression ou haute température.

20

30. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 27 caractérisé en ce que l'objet fini selon c est une plaque.

25 31. Utilisation de la plaque de la revendication 30 comme matériau pouvant être thermoformé et utilisé dans l'industrie automobile.

32. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 27 caractérisé en ce que l'objet fini selon c est une feuille.

30

33. Utilisation de la feuille de la revendication 32 comme matériau destiné aux applications électriques et électroniques.

2841252

20

34. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 27 caractérisé en ce que l'objet fini selon c est un film.

**35. Utilisation du film de la revendication 34 comme matériau
5 destiné aux applications revêtement.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

2841252



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 620104
FR 0207544

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 01 92415 A (RITZENTHALER SOPHIE ; ATOFINA (FR); COURT FRANCOIS (FR); LEIBLER LU) 6 décembre 2001 (2001-12-06) * revendications *	1-35	C08L63/02 C08J3/24 C08J5/18 C08G59/40 H01L23/29
X	DE 17 70 814 A (VEBA CHEMIE AG) 13 janvier 1972 (1972-01-13) * page 4, alinéa 4 - page 5, alinéa 1; revendications *	1, 22-35	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 151 (M-1576), 14 mars 1994 (1994-03-14) & JP 05 329867 A (TOUGOU SEISAKUSHO:KK), 14 décembre 1993 (1993-12-14) * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
			C08J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 mars 2003		Deraedt, G	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

2

EPA FORM 1503 12/95 (P04C14)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.